

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21082

研究課題名（和文）理論計算科学とデータ科学の融合による新規化学蓄熱材の創成

研究課題名（英文）Materials search for chemical heat storage by combining theoretical computational science and data science

研究代表者

豊浦 和明（Toyoura, Kazuaki）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60590172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：化学蓄熱技術は低品位熱エネルギーの有効利用を可能にする画期的な技術として注目されているが、社会実装に適した反応系は見出されておらず実用化の目は立っていない。そこで本研究では、多数の無機化合物が収録されている無機結晶構造データベースをスクリーニングすることにより、新たな反応系の網羅的かつ効率的な探索を行った。また、見出した有望系の試料合成および蓄熱性能評価を行い、その実用可能性について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー自給率の低い我が国において持続可能な社会を実現するためには、エネルギーの有効利用は喫緊の課題である。しかし現在、日本の一次エネルギーの6割が熱として捨てられており、その大部分は100-250℃の低温産業廃熱や自動車排熱である。化学蓄熱技術はこの低品位熱エネルギーの有効利用を可能にする技術であり、実用に適した反応系を探索する本研究は持続可能なエネルギー社会の実現に貢献するという観点で社会的意義がある。また、無機結晶構造データベースのスクリーニングによる新材料探索は、材料科学と情報科学の融合分野として注目されていることから学術的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：Chemical heat storage attracts attention as an innovative technology enabling effective use of low-grade thermal energy. However, no reaction system suitable for social implementation has been found so far. In the present study, we therefore conducted a comprehensive and efficient search for new reaction systems by screening the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), which contains a large number of inorganic compounds. In addition, we synthesized samples of the promising systems found by the ICSD screening and evaluated the heat storage performance, to examine the practical feasibility.

研究分野：計算材料科学

キーワード：化学蓄熱 水和物 無機結晶構造データベース 高速スクリーニング

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー自給率の低い我が国において持続可能な社会を実現するためには、エネルギーの有効利用は喫緊の課題である。しかし現在、日本の一次エネルギーの6割が熱として捨てられており、その大部分は100–250 °Cの低温産業廃熱や自動車排熱である。化学蓄熱技術はこの低品位熱エネルギーの有効利用を可能にする画期的な技術として注目されているが、社会実装に適した反応系は見出されておらず現時点で実用化の目途は立っていない。そこで本研究では、多数の無機化合物が収録されている無機結晶構造データベース (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD) を理論計算科学とデータ科学の融合手法で高速スクリーニングすることにより、新たな反応系の網羅的かつ効率的な探索に挑戦する。

2. 研究の目的

化学蓄熱技術で求められる反応系の条件は、低温廃熱と同じ反応温度域であることに加え、高い蓄熱密度、反応速度、サイクル特性など多岐に亘る。このような厳しい制約の下、この温度域で可逆的かつ速やかな脱水・水和反応を繰り返すことのできる“硫酸ランタン $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ”が発見された。また、第一原理計算に基づく脱水・水和挙動解析により、その優れた特性は以下に示す結晶構造の幾何学的特徴に因ることを突き止められた。

脱水・水和過程でホスト結晶構造が不変であり、

単相状態で水が脱挿入

結晶中の水は分子構造を維持し、一次元的に繋がった空隙に沿って高速拡散 (図1)

一方、この反応系は水和量に限りがあり、蓄熱密度(154 kJ/kg) が要求性能 (500 kJ/kg 以上) を満たさないという克服困難な材料固有の問題を抱えている。そこで本研究では、“ $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}$ 系の優れた脱水・水和挙動”と“高い蓄熱密度”を併せもつ新たな反応系の探索に挑戦する。具体的には、反応系の探索空間を“ICSD に収録されている全ての水和物/無水物系”と設定し、上記の構造的特徴を有し要求性能を満たす蓄熱密度が期待される反応系を抽出する。また、単に ICSD をスクリーニングするだけでなく、有望反応系の実験的検証まで行う。

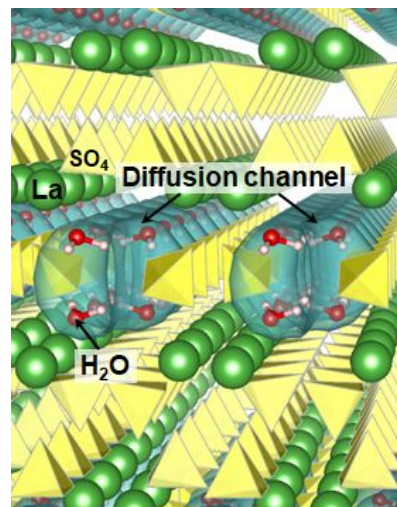


図1 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶中における水の一次元拡散チャンネル

3. 研究の方法

まず ICSD に収録されている1万件余りの水和物データを上記の特徴に基づいて分類する。具体的には、収録されている全水和物に対し H_2O を除いた組成をもつ無水物を抽出する。そして、水和物/無水物ペアに対して結晶構造比較を行い、両者が一致すると判断される系を抽出する。また、水和物重量当たりの水の重量%がおおよそ蓄熱密度に対応することから、この指標を基に有望系のランキングを作成する。次に、ランキング上位の反応系から試料合成・蓄熱性能評価を実施し、抽出された有望系の実用可能性について実験的な検証を行う。

4. 研究成果

ICSD からの有望系抽出

ICSD から抽出された水和物の化学式および水和物重量当たりの水の重量%を表 1 に示す。表に示す通り、脱水・水和過程でホスト構造が不変となる反応系を 22 件見出した。その中で、硫酸ランタン $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ より蓄熱密度が高いと予想される系は 14 件存在した。このように、ICSD スクリーニングにより、化学蓄熱に適した反応系を複数抽出することに成功した。この中で、蓄熱密度が要求性能を満たす可能性があり、有害元素を含まない系は、 $\text{AlPO}_4 \cdot 2.33\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。そこで、これら 2 つの反応系に対して、試料合成および熱重量測定による脱水・水和反応挙動解析を実施し、有望系の実用可能性について検討を行った。

表 1 ICSD スクリーニングにより抽出された有望系

水和物の化学式	水の重量 (wt%)
$\text{AlPO}_4 \cdot 2.33\text{H}_2\text{O}$	25.6
$\text{MnFeNO}(\text{CN})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.5
$\text{CdFeNO}(\text{CN})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16.8
$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.4
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.8
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.625\text{H}_2\text{O}$	7.6
$\text{ZnMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.0
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	6.2
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.6
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.6
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.4
$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.7
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.6
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.2
$\text{K}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.4
$\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.4
$\text{K}_4\text{Cl}_5\text{ReOReCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.0
$\text{Pb}_6\text{Ge}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.8
$\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.7
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$	1.6
$\text{KBiO}_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	1.5
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (参考)	3.1 (参考)

有望系の実験的検証

まず、水和量が最も大きいと予測されたリン酸アルミニウム系水和物の試料合成および脱水・水和挙動の調査を行った。その結果、ICSD から抽出された 2.33 水和物の単相を得ることはできなかったが、1.5 水和物の単相試料合成には成功した。また、この試料に対して熱重量測定を実施したところ、水和物から無水物への重量変化率は約 19 % であり、過去に有望系として報告されている $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}$ の 6 倍以上の水和量となった。さらに、本系は可逆的かつ速やかな脱水・水和反応を繰り返すことも確認された。

次に、ケイ酸銅水和物 $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に着目し、その脱水・水和挙動を TG 測定により調査した。その結果、昇温過程ではホスト構造を維持したまま脱水反応が進行したにもかかわらず、降温過程で水和反応はほとんど進行せず、可逆的な脱水・水和挙動が見られなかった。この不可逆な挙動は、高水蒸気分圧下に置いた場合や金属塩 (LiCl , LiF) を添加した場合にも改善しなかった。この予想外の結果を検討するために、試料最表面の元素分析および第一原理計算による脱水・水和反応の平衡温度推定を行った。その結果、再水和を阻害する要因として、“試料最表面に生成した SiO_2 が H_2O 分子の挿入を阻害”、もしくは、“結晶内部での H_2O 拡散が極めて遅い” という 2 点の可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	畑田 直行 (Hatada Naoyuki) (00712952)	京都大学・大学院工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関